

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-264093

(43)Date of publication of application : 28.09.1999

IDS ③
AC

(51)Int.Cl.

C25D 9/04
H01L 21/288
H01L 31/04

(21)Application number : 11-000876

(71)Applicant : CANON INC

(22)Date of filing : 06.01.1999

(72)Inventor : NISHIO YUTAKA

(30)Priority

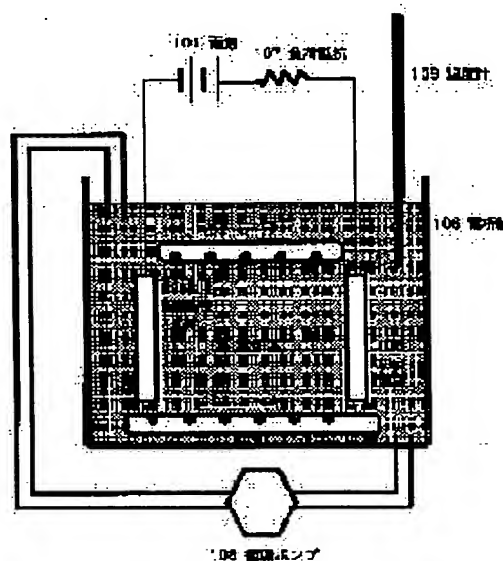
Priority number : 10 750 Priority date : 06.01.1998 Priority country : JP

(54) PRODUCTION OF ZINC OXIDE FILM, PRODUCTION OF PHOTOVOLTAIC ELEMENT AND PRODUCTION OF SEMICONDUCTOR DEVICE SUBSTRATE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce at low cost a solar cell high in efficiency by forming in a short time and stably a zinc oxide film having an excellent optical confinement effect and using the film as the photovoltaic element.

SOLUTION: In the production method of the zinc oxide film forming the zinc oxide film on the conductive substrate 103 by energizing between a conductive substrate 103 immersed in an electrodeposition bath 104 and a counter electrode 105 immersed in the electrodeposition bath 104, the temp. of the electrodeposition bath is kept at $\geq 50^{\circ}\text{C}$, and a temp. profile in which the temp. of the electrodeposition bath at a final stage of the electrodeposition is lower than that at an initial stage is given.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 09.01.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3535757

[Date of registration] 19.03.2004

[Number of appeal against examiner's decision]

of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The manufacture approach of the zinc-oxide film that temperature of an electrocrystallization bath is made into 50 degrees C or more, and the telophase of electrocrystallization is characterized by the temperature of an electrocrystallization bath giving the temperature profile who becomes low from the early stages of electrocrystallization in the manufacture approach of the zinc-oxide film which forms the zinc-oxide film on said conductive base by energizing between the conductive base immersed in the electrocrystallization bath, and the counterelectrode immersed during this electrocrystallization bath.

[Claim 2] The manufacture approach of the zinc-oxide film according to claim 1 characterized by a counterelectrode being zinc.

[Claim 3] The manufacture approach of the zinc-oxide film according to claim 1 or 2 characterized by conveying a conductive base in an electrocrystallization bath continuously.

[Claim 4] The manufacture approach of the zinc-oxide film according to claim 1 to 3 characterized by using two or more electrocrystallization tubs from which the temperature of an electrocrystallization bath differs at least.

[Claim 5] The manufacture approach of the zinc-oxide film according to claim 1 to 4 characterized by an electrocrystallization bath being the water solution which contains nitrate ion, zinc ion, and a carbohydrate at least.

[Claim 6] The manufacture approach of the zinc-oxide film according to claim 1 to 5 characterized by returning in an electrocrystallization tub after circulating an electrocrystallization bath and heating.

[Claim 7] The manufacture approach of the zinc-oxide film according to claim 1 to 6 characterized by carrying out heating annealing of this conductive base immediately after immersing before a conductive base is immersed in an electrocrystallization bath.

[Claim 8] The manufacture approach of the zinc-oxide film according to claim 1 to 7 characterized by filling up the heated electrocrystallization bath.

[Claim 9] The manufacture approach of the zinc-oxide film according to claim 1 to 8 characterized by making larger than atmospheric pressure the pressure of the ambient atmosphere which meets with an electrocrystallization bath.

[Claim 10] The manufacture approach of the zinc-oxide film according to claim 1 to 9 characterized by heating a counterelectrode.

[Claim 11] The manufacture approach of the zinc-oxide film according to claim 1 to 10 characterized by calculating the temperature compensation value of an electrocrystallization bath from the temperature of an electrocrystallization bath, the board width and plate kindness news of a conductive base, and the bearer rate of a conductive base, and controlling the temperature of an electrocrystallization bath by the heat regulator based on this temperature compensation value.

[Claim 12] The manufacture approach of the photovoltaic cell which the temperature of an electrocrystallization bath is 50 degrees C or more, and is characterized by the telophase of electrocrystallization including the process which forms the zinc-oxide film on said conductive base by energizing between the conductive base immersed in the electrocrystallization bath

which has a low temperature profile in the temperature of an electrocrystallization bath, and the counterelectrode immersed during this electrocrystallization bath, and the process which forms a semi-conductor layer from the early stages of electrocrystallization.

[Claim 13] The manufacture approach of the photovoltaic cell according to claim 12 characterized by a counterelectrode being zinc.

[Claim 14] The manufacture approach of the photovoltaic cell according to claim 12 or 13 characterized by conveying a conductive base in an electrocrystallization bath continuously.

[Claim 15] The manufacture approach of the photovoltaic cell according to claim 12 to 14 characterized by using two or more electrocrystallization tubs from which the temperature of an electrocrystallization bath differs at least.

[Claim 16] The manufacture approach of the photovoltaic cell according to claim 12 to 15 characterized by an electrocrystallization bath being the water solution which contains nitrate ion, zinc ion, and a carbohydrate at least.

[Claim 17] The manufacture approach of the photovoltaic cell according to claim 12 to 16 characterized by returning in an electrocrystallization tub after circulating an electrocrystallization bath and heating.

[Claim 18] The manufacture approach of the photovoltaic cell according to claim 12 to 17 characterized by carrying out heating annealing of this conductive base immediately after immersing before a conductive base is immersed in an electrocrystallization bath.

[Claim 19] The manufacture approach of the photovoltaic cell according to claim 12 to 18 characterized by filling up the heated electrocrystallization bath.

[Claim 20] The manufacture approach of the photovoltaic cell according to claim 12 to 19 characterized by making larger than atmospheric pressure the pressure of the ambient atmosphere which meets with an electrocrystallization bath.

[Claim 21] The manufacture approach of the photovoltaic cell according to claim 12 to 20 characterized by heating a counterelectrode.

[Claim 22] The manufacture approach of the photovoltaic cell according to claim 12 to 21 characterized by calculating the temperature compensation value of an electrocrystallization bath from the temperature of an electrocrystallization bath, the board width and plate kindness news of a conductive base, and the bearer rate of a conductive base, and controlling the temperature of an electrocrystallization bath by the heat regulator based on this temperature compensation value.

[Claim 23] The manufacture approach of a semiconductor device substrate that temperature of an electrocrystallization bath is made into 50 degrees C or more, and the telophase of electrocrystallization is characterized by the temperature of an electrocrystallization bath giving the temperature profile who becomes low from the early stages of electrocrystallization in the manufacture approach of a semiconductor device substrate of having the process which forms the zinc-oxide film on said conductive base by energizing between the conductive base immersed in the electrocrystallization bath, and the counterelectrode immersed during this electrocrystallization bath.

[Claim 24] The manufacture approach of the semiconductor device substrate according to claim 23 characterized by a counterelectrode being zinc.

[Claim 25] The manufacture approach of the semiconductor device substrate according to claim 23 or 24 characterized by conveying a conductive base in an electrocrystallization bath continuously.

[Claim 26] The manufacture approach of the semiconductor device substrate according to claim 23 to 25 characterized by using two or more electrocrystallization tubs from which the temperature of an electrocrystallization bath differs at least.

[Claim 27] The manufacture approach of the semiconductor device substrate according to claim 23 to 26 characterized by an electrocrystallization bath being the water solution which contains nitrate ion, zinc ion, and a carbohydrate at least.

[Claim 28] The manufacture approach of the semiconductor device substrate according to claim 23 to 27 characterized by returning in an electrocrystallization tub after circulating an electrocrystallization bath and heating.

[Claim 29] The manufacture approach of the semiconductor device substrate according to claim 23 to 28 characterized by carrying out heating annealing of this conductive base immediately after immersing before a conductive base is immersed in an electrocrystallization bath.

[Claim 30] The manufacture approach of the semiconductor device substrate according to claim 23 to 29 characterized by filling up the heated electrocrystallization bath.

[Claim 31] The manufacture approach of the semiconductor device substrate according to claim 23 to 30 characterized by making larger than atmospheric pressure the pressure of the ambient atmosphere which meets with an electrocrystallization bath.

[Claim 32] The manufacture approach of the semiconductor device substrate according to claim 23 to 31 characterized by heating a counterelectrode.

[Claim 33] The manufacture approach of the semiconductor device substrate according to claim 23 to 32 characterized by calculating the temperature compensation value of an electrocrystallization bath from the temperature of an electrocrystallization bath, the board width and plate kindness news of a conductive base, and the bearer rate of a conductive base, and controlling the temperature of an electrocrystallization bath by the heat regulator based on this temperature compensation value.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the sectional view showing an example of the equipment for enforcing the manufacture approach of the zinc-oxide film of this invention.

[Drawing 2] It is drawing showing aging of the temperature in an example 1, and a current.

[Drawing 3] It is the sectional view showing an example of the continuation formation equipment for enforcing the manufacture approach of the zinc-oxide film of this invention.

[Drawing 4] It is the sectional view showing other examples of the continuation formation equipment for enforcing the manufacture approach of the zinc-oxide film of this invention.

[Drawing 5] It is the cross section of the photovoltaic cell which applied the zinc-oxide film formed by the approach of this invention.

[Drawing 6] It is the sectional view showing other examples of the continuation formation equipment for enforcing the manufacture approach of the zinc-oxide film of this invention.

[Drawing 7] It is drawing showing an example of the algorithm of electrocrystallization temperature control.

[Drawing 8] They are the temperature distribution in an example 7, and drawing showing change of current density.

[Drawing 9] It is the sectional view showing other examples of the continuation formation equipment for enforcing the manufacture approach of the zinc-oxide film of this invention.

[Description of Notations]

101 Power Source

102 Heater

103 Conductive Base

104 Electrocrystallization Bath

105 Counterelectrode

106 Electrocrystallization Tub

107 Load Resistance

108 Circulating Pump

109 Thermometer

301 It is Delivery and Roller.

302 Conductive Base

303, 304, 305, 306, 307, 308, 309, 310 Conveyance roller

311 Rolling-Up Roller

312 313 Counterelectrode

314 315 Heater

316 317 Electrocrystallization bath

318 Hot Bath Tub

319 Low-temperature Organ Bath

401 It is Delivery and Roller.

402, 403, 404 Conveyance roller

405 Rolling-Up Roller

406 Counterelectrode Anode Plate

407 Power Source
408 Circulating Pump
409 Heater
410 Electrocrystallization Bath
411 Electrocrystallization Tub
412 413 Thermometer
414 Conductive Base
501 Transparent Electrode
502 3rd P Layer
503 3rd I Layer
504 3rd N Layer
505 2nd P Layer
506 2nd I Layer
507 2nd N Layer
508 1st P Layer
509 1st I Layer
510 1st N Layer
511 Transparence Conductive Layer
512 Metal Layer
513 Support Base
514 Semi-conductor Layer
601 It is Delivery and Roller.
602, 603, 604 Conveyance roller
605 Rolling-Up Roller
606 Counterelectrode Anode Plate
607 Power Source
608 Circulating Pump
609, 611, 613 Heater
610 Electrocrystallization Bath
612 Zinc Nitrate Water Solution
614 Electrocrystallization Tub
615 Conductive Base
901 It is Delivery and Roller.
902 903 Roller
904 Conductive Base
906, 907, 908, 909, 910, 913, 914, 915, 916 heaters
905 Rolling-Up Roller
911 912 Counterelectrode
917, 918, 919 Power source
920 Circulating Pump

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

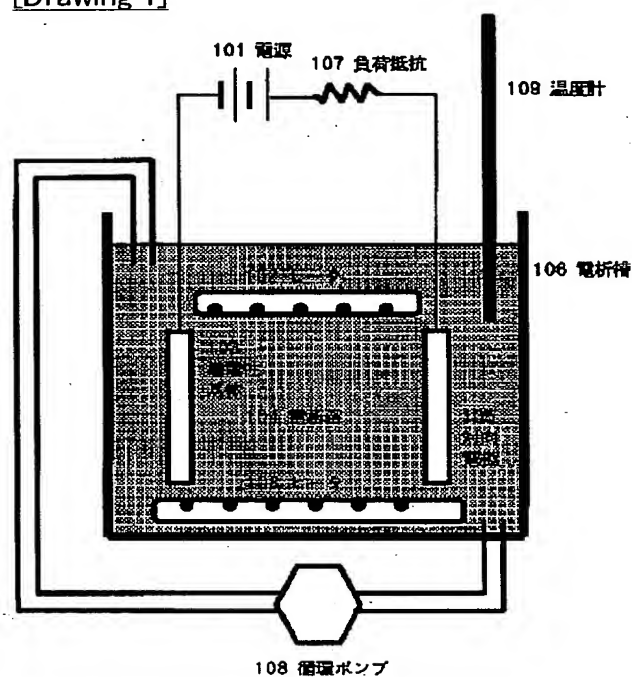
1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.*** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

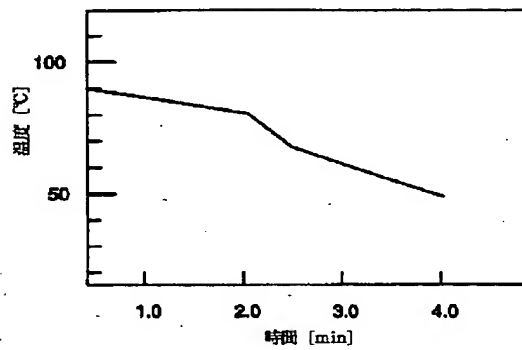
DRAWINGS

[Drawing 1]

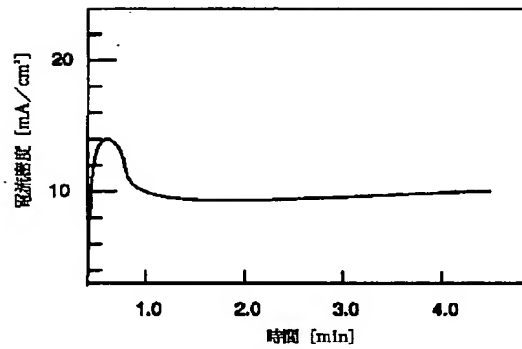


[Drawing 2]

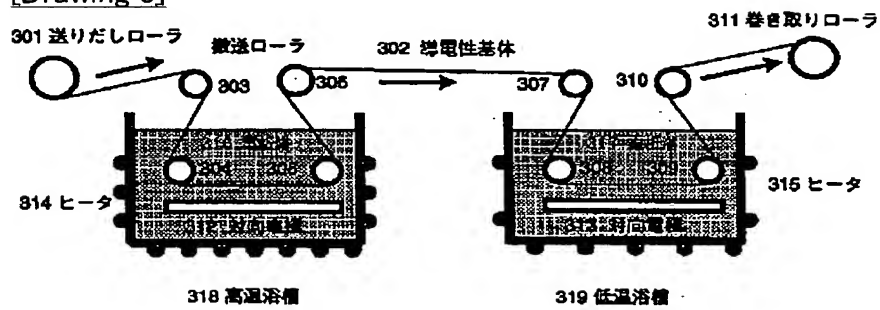
(a)



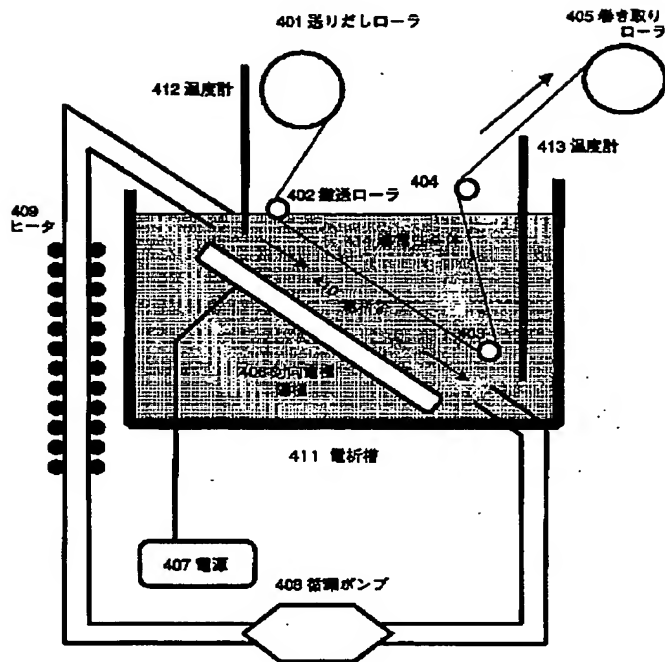
(b)



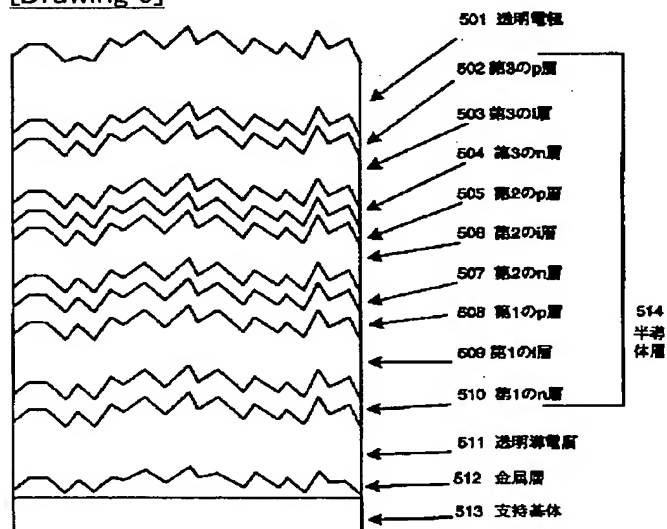
[Drawing 3]



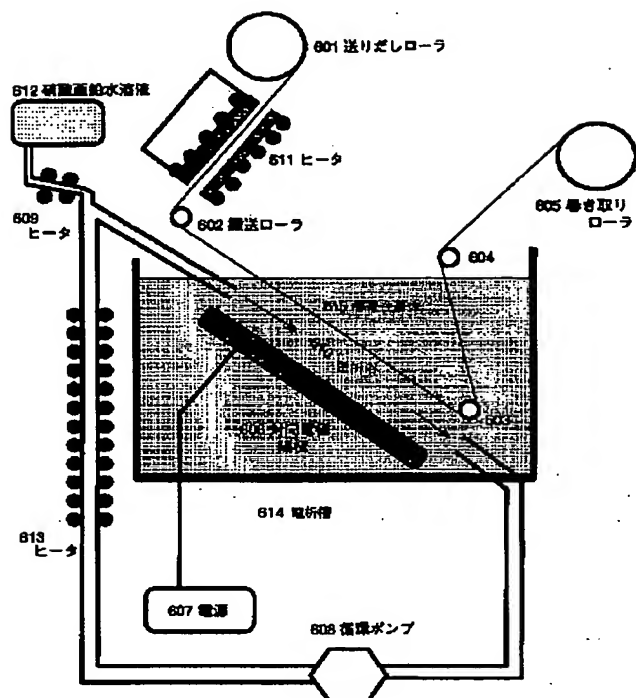
[Drawing 4]



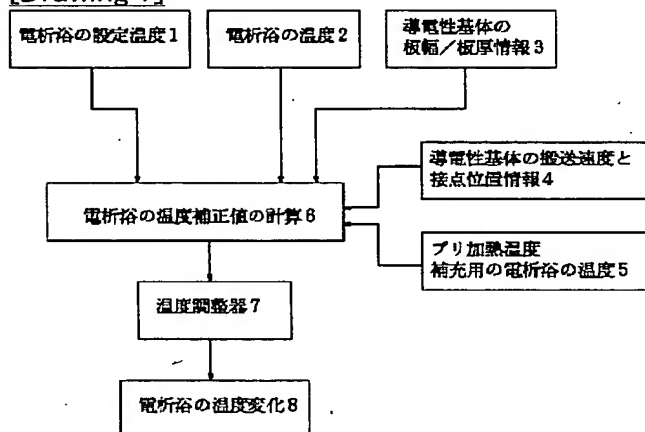
[Drawing 5]



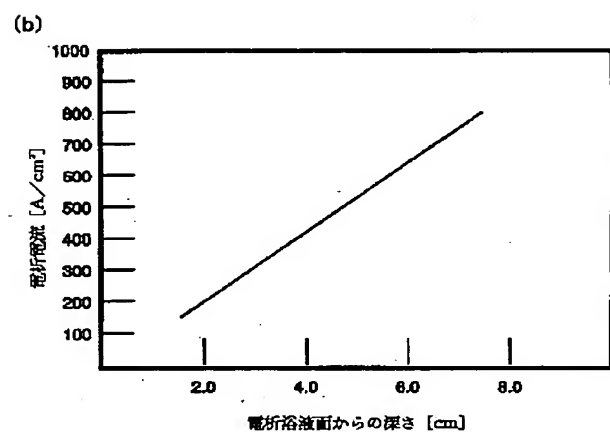
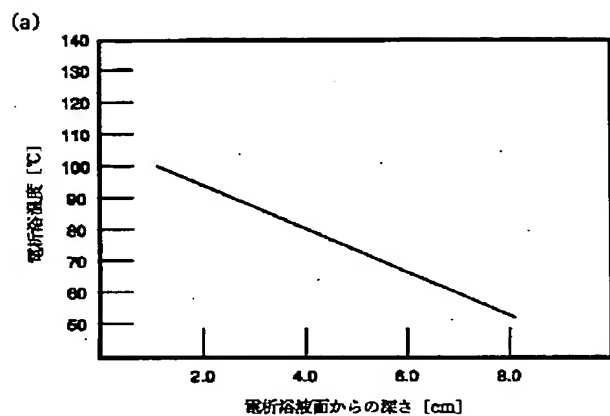
[Drawing 6]



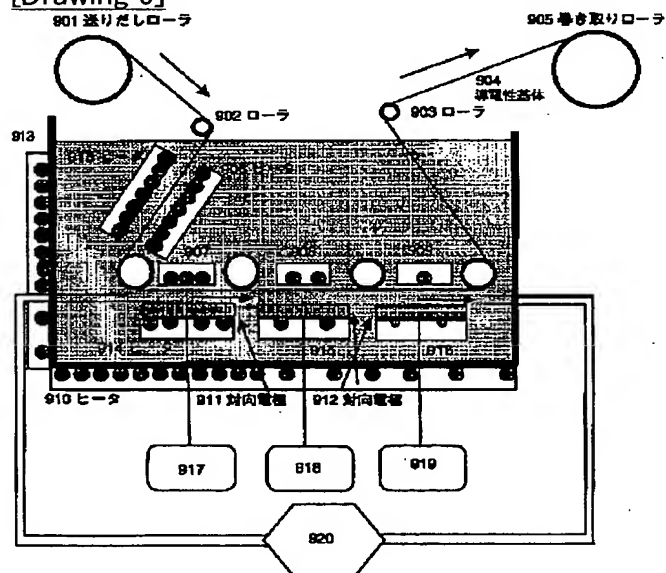
[Drawing 7]



[Drawing 8]



[Drawing 9]



[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-264093

(43) 公開日 平成11年(1999) 9月28日

(51) Int.Cl.⁸

識別記号

F I

C 2 5 D 9/04

C 2 5 D 9/04

H 0 1 L 21/288

H 0 1 L 21/288

E

31/04

31/04

M

H

審査請求 未請求 請求項の数33 O L (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願平11-876

(22) 出願日 平成11年(1999) 1月6日

(31) 優先権主張番号 特願平10-750

(32) 優先日 平10(1998) 1月6日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72) 発明者 西尾 豊

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ

ノン株式会社内

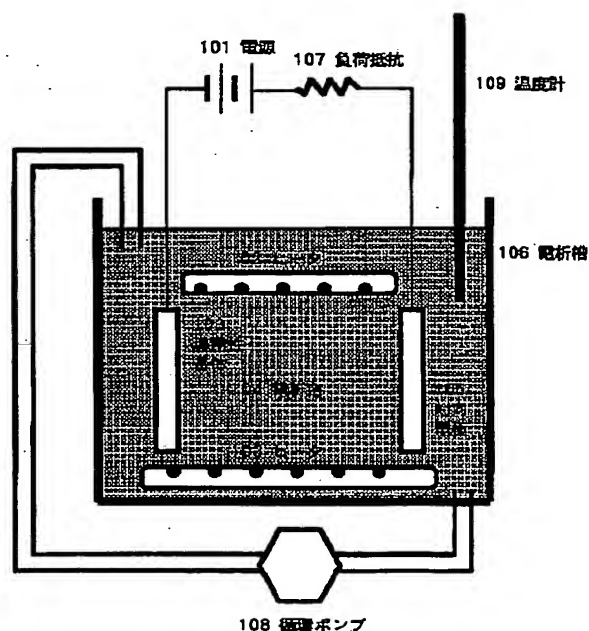
(74) 代理人 弁理士 渡辺 敬介 (外1名)

(54) 【発明の名称】 酸化亜鉛膜の製造方法と光起電力素子の製造方法と半導体素子基板の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 優れた光閉込め効果を有する酸化亜鉛膜を短時間で安定して形成し、これを光起電力素子に用いることにより、効率の高い太陽電池を、低コストで生産することを目的とする。

【解決手段】 電析浴104に浸漬された導電性基体103と該電析浴104中に浸漬された対向電極105との間を通電することにより、酸化亜鉛膜を前記導電性基体103上に形成する酸化亜鉛膜の製造方法において、電析浴の温度を50℃以上とし、かつ電析初期より電析終期の方が電析浴温度が低くなる温度プロファイルを持たせる酸化亜鉛膜の製造方法。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 電析浴に浸漬された導電性基体と該電析浴中に浸漬された対向電極との間に通電することにより、酸化亜鉛膜を前記導電性基体上に形成する酸化亜鉛膜の製造方法において、電析浴の温度を50℃以上とし、かつ電析初期より電析終期の方が電析浴の温度が低くなる温度プロファイルを持たせることを特徴とする酸化亜鉛膜の製造方法。

【請求項2】 対向電極が亜鉛であることを特徴とする請求項1に記載の酸化亜鉛膜の製造方法。

【請求項3】 導電性基体を連続的に電析浴内に搬送することを特徴とする請求項1又は2に記載の酸化亜鉛膜の製造方法。

【請求項4】 少なくとも電析浴の温度が異なる複数の電析槽を用いることを特徴とする請求項1～3に記載の酸化亜鉛膜の製造方法。

【請求項5】 電析浴が、少なくとも硝酸イオン、亜鉛イオン、及び炭水化物を含有する水溶液であることを特徴とする請求項1～4に記載の酸化亜鉛膜の製造方法。

【請求項6】 電析浴を循環させ、加熱した後に電析槽内に戻すことを特徴とする請求項1～5に記載の酸化亜鉛膜の製造方法。

【請求項7】 導電性基体を電析浴に浸漬する前にまたは浸漬した直後に、該導電性基体を加熱アニールすることを特徴とする請求項1～6に記載の酸化亜鉛膜の製造方法。

【請求項8】 加熱した電析浴を補充することを特徴とする請求項1～7に記載の酸化亜鉛膜の製造方法。

【請求項9】 電析浴に接する雰囲気圧力を大気圧より大きくすることを特徴とする請求項1～8に記載の酸化亜鉛膜の製造方法。

【請求項10】 対向電極を加熱することを特徴とする請求項1～9に記載の酸化亜鉛膜の製造方法。

【請求項11】 電析浴の温度と導電性基体の板幅・板厚情報と導電性基体の搬送速度とから電析浴の温度補正値を計算し、該温度補正値をもとに温度調整器により電析浴の温度を制御することを特徴とする請求項1～10に記載の酸化亜鉛膜の製造方法。

【請求項12】 電析浴の温度が50℃以上であり、かつ電析初期より電析終期の方が電析浴の温度が低い温度プロファイルを有する電析浴に浸漬された導電性基体と該電析浴中に浸漬された対向電極との間に通電することにより、酸化亜鉛膜を前記導電性基体上に形成する工程と、半導体層を形成する工程を含むことを特徴とする光起電力素子の製造方法。

【請求項13】 対向電極が亜鉛であることを特徴とする請求項12に記載の光起電力素子の製造方法。

【請求項14】 導電性基体を連続的に電析浴内に搬送することを特徴とする請求項12又は13に記載の光起電力素子の製造方法。

【請求項15】 少なくとも電析浴の温度が異なる複数の電析槽を用いることを特徴とする請求項12～14に記載の光起電力素子の製造方法。

【請求項16】 電析浴が、少なくとも硝酸イオン、亜鉛イオン、及び炭水化物を含有する水溶液であることを特徴とする請求項12～15に記載の光起電力素子の製造方法。

【請求項17】 電析浴を循環させ、加熱した後に電析槽内に戻すことを特徴とする請求項12～16に記載の光起電力素子の製造方法。

【請求項18】 導電性基体を電析浴に浸漬する前または浸漬した直後に、該導電性基体を加熱アニールすることを特徴とする請求項12～17に記載の光起電力素子の製造方法。

【請求項19】 加熱した電析浴を補充することを特徴とする請求項12～18に記載の光起電力素子の製造方法。

【請求項20】 電析浴に接する雰囲気圧力を大気圧より大きくすることを特徴とする請求項12～19に記載の光起電力素子の製造方法。

【請求項21】 対向電極を加熱することを特徴とする請求項12～20に記載の光起電力素子の製造方法。

【請求項22】 電析浴の温度と導電性基体の板幅・板厚情報と導電性基体の搬送速度とから電析浴の温度補正値を計算し、該温度補正値をもとに温度調整器により電析浴の温度を制御することを特徴とする請求項12～21に記載の光起電力素子の製造方法。

【請求項23】 電析浴に浸漬された導電性基体と該電析浴中に浸漬された対向電極との間に通電することにより、酸化亜鉛膜を前記導電性基体上に形成する工程を有する半導体素子基板の製造方法において、電析浴の温度を50℃以上とし、かつ電析初期より電析終期の方が電析浴の温度が低くなる温度プロファイルを持たせることを特徴とする半導体素子基板の製造方法。

【請求項24】 対向電極が亜鉛であることを特徴とする請求項23に記載の半導体素子基板の製造方法。

【請求項25】 導電性基体を連続的に電析浴内に搬送することを特徴とする請求項23又は24に記載の半導体素子基板の製造方法。

【請求項26】 少なくとも電析浴の温度が異なる複数の電析槽を用いることを特徴とする請求項23～25に記載の半導体素子基板の製造方法。

【請求項27】 電析浴が、少なくとも硝酸イオン、亜鉛イオン、及び炭水化物を含有する水溶液であることを特徴とする請求項23～26に記載の半導体素子基板の製造方法。

【請求項28】 電析浴を循環させ、加熱した後に電析槽内に戻すことを特徴とする請求項23～27に記載の半導体素子基板の製造方法。

【請求項29】 導電性基体を電析浴に浸漬する前また

10

20

30

40

50

は浸漬した直後に、該導電性基体を加熱アニールすることを特徴とする請求項23～28に記載の半導体素子基板の製造方法。

【請求項30】 加熱した電析浴を補充することを特徴とする請求項23～29に記載の半導体素子基板の製造方法。

【請求項31】 電析浴に接する雰囲気圧を大気圧より大きくすることを特徴とする請求項23～30に記載の半導体素子基板の製造方法。

【請求項32】 対向電極を加熱することを特徴とする請求項23～31に記載の半導体素子基板の製造方法。

【請求項33】 電析浴の温度と導電性基体の板幅・板厚情報と導電性基体の搬送速度とから電析浴の温度補正值を計算し、該温度補正值をもとに温度調整器により電析浴の温度を制御することを特徴とする請求項23～32に記載の半導体素子基板の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は酸化亜鉛膜の製造方法と半導体素子基板の製造方法と光起電力素子の製造方法に関わる。

【0002】

【従来の技術】酸化亜鉛膜は透明導電膜として太陽光を電気エネルギーに変換する光起電力素子、液晶ディスプレイなどに使われている。

【0003】従来、水素化非晶質シリコン、水素化非晶質シリコンゲルマニウム、水素化非晶質シリコンカーバイド、微結晶シリコンまたは多結晶シリコンなどからなる光起電力素子は、長波長領域の光の収集効率を改善するために、半導体層の裏面の反射層が利用されてきた。この反射層は、800nmから1200nmの波長領域において有効な反射特性を示すのが望ましい。かかる波長領域は、半導体材料のバンド端に近いことから、この波長領域の光の吸収が小さいからである。この条件を十分に満たすのは、金・銀・銅といった金属である。

【0004】また、光学的に透明な凸凹層を設けることにより、所定の波長領域の光を半導体層中に閉じ込める光閉じ込めも行なわれている。一般的には前記反射層と半導体層の間に設けることにより、反射光を有効に利用して短絡電流密度 J_{sc} を改善している。

【0005】さらに、シャントバスによる特性低下を防止するため、この金属層と半導体層の間に導電性を示す透光性の材料からなる層、即ち透明導電性層を設けることが行なわれている。一般的にはこれらの層は、真空蒸着やスパッタリングといった方法にて成膜され、短絡電流密度 J_{sc} は1mA/cm²以上の改善を示す。

【0006】その例として、「29p-MF-22ステンレス基板上のa-SiGe太陽電池における光閉じ込め効果」(1990年秋季第51回応用物理学会学術講演会講演予稿集p747)、「P-IA-15a-Si

C/a-Si/a-SiGe・Multi-Bandgap・Stacked・Solar・Cell・With・Bandgap・Profiling (Sannomiya・et・al., Technical Digest of the International PVSEC-5, Kyoto, Japan, p381, 1990)などに、銀原子から構成される反射層の反射率とテクスチャー構造について検討されている。これらの例においては、基板温度を変化させて堆積させた2層の銀からなる有効な凸凹の反射層を形成し、これと酸化亜鉛層とのコンビネーションによって、光閉じ込め効果による短絡電流の増大を達成したとしている。また、酸化亜鉛(ZnO)膜の生産を考えた場合、良質な膜を高速堆積することによる生産時間の短縮化、基板内で均一な膜形成を行うことによる生産の安定性も検討されている。

【0007】ところが、前述の従来型の光閉じ込め層を有する光起電力素子は、優れた光電変換特性をもつものであるが、光を充分には利用しておらず、改善の余地がある。すなわち、長波長領域の800nmから1200nmの光の反射率がゼロではなく、閉じ込めたい光の一部が、空間に反射されて損失となっている。

【0008】また、結晶性の凹凸を利用して凹凸形状の光閉じ込め層を形成する場合、この光閉じ込めに有効な大きさの結晶粒からなる膜は基体との密着性が悪く、一方基体との密着性が良好な緻密な膜は光閉じ込め層としての機能を十分に発揮しないという問題があった。

【0009】また、一般的に膜形成に用いられる真空蒸着法、スパッタリング法では、生産性を上げるために、高速堆積が行なわれている。例えば、投入電力を増大させ、透明導電膜を形成する活性種を増やす方法などがとられている。この場合、膜の結晶性が悪化し結晶成長が十分に起きず、結晶粒が細かくなって、透明導電膜表面が平坦になってしまうことから、光閉じ込めに十分な散乱が生じなくなることがあった。

【0010】また、これらの光閉じ込め層として用いられる透明層は、抵抗加熱や電子ビームによる真空蒸着法、スパッタリング法、CVD法等によって形成されているが、例えば、CVD法の場合、活性種が存在する空間制御が難しく、基板内での膜の形状にバラツキを生じることから、生産効率が下がる。また、スパッタリング法の場合、スパッタターゲット材料などの作製工賃が高く、真空装置の償却費が大きく、材料の利用効率が低い。したがって、これらの技術を用いて光起電力素子を作成する際のコストが極めて高くなることから、太陽電池を産業的に応用しようとする上で極めて大きな障壁となっている。

【0011】これらの対策の一つとして、最近、特開平7-23775号公報、Journal of Electrochemical Soc. Vol. 143,

No. 3 "Electrolyte Optimization for Cathodic Growth of Zinc Oxide Films"; Masanobu Izaki, Takashi Omiに硝酸亜鉛水溶液中に対向電極を浸漬し、電流を流すことによって透明な酸化亜鉛膜を電気化学的に析出させたことが報告されている。この方法によれば高価な真空装置、高価なターゲットが不要であるため、酸化亜鉛の製造コストを飛躍的に削減させることができる。また大面積基板上にも堆積することができるため、太陽電池のような大面積光起電力素子の作成には有望である。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】上記電解によって酸化亜鉛膜を安価に形成することができるが、以下の問題点を有している。

【0013】(1) 特に、電流密度を上昇させたり、溶液の濃度を上げた場合に、堆積上にミクロンオーダーを越えるような針状や球状や樹脂状などの形状をした異常成長が生じやすく、この酸化亜鉛膜を光起電力素子の一部として用いた場合には、これらの異常成長が光起電力素子のシャントを誘発する原因となると考えられる。

【0014】(2) 酸化亜鉛の結晶粒の大きさの場所による分布が生じやすく、大面積化したときの膜の均一性に問題があった。

【0015】(3) 基体上への酸化亜鉛膜の密着性が抵抗加熱や電子ビームによる真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、CVD法などによって形成されたものに対して劣っていた。

【0016】(4) 平滑な膜厚を持った膜しか形成されず、光閉じ込め効果のある凹凸形状を備えた堆積膜については特に言及されていなかった。

【0017】本発明はかかる事情にかんがみてなされたものであり、従来の方法に比べ光閉じ込め効果の優れた酸化亜鉛膜を短時間で安定して形成することと、この酸化亜鉛膜を有する光起電力素子を用いることにより効率の高い太陽電池を低コストで生産することを目的とする。

【0018】

【課題を解決するための手段】本発明者は上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、電析法により酸化亜鉛膜を製造するに際し、電析浴の温度を50℃以上とし、さらに電析初期より電析終期の方が電析浴の温度が低くなる温度プロファイルを持たせることにより、電析初期のバーンアウト電圧を低下させて、膜表面の凹凸を大きくできることを見出し、上記目的を達成できる本発明を完成するに至った。

【0019】即ち、本発明は、電析浴に浸漬された導電性基体と該電析浴中に浸漬された対向電極との間に通電することにより、酸化亜鉛膜を前記導電性基体上に形成する酸化亜鉛膜の製造方法において、電析浴の温度を50℃以上とし、かつ電析初期より電析終期の方が電析浴

の温度が低くなる温度プロファイルを持たせることを特徴とする酸化亜鉛膜の製造方法、電析浴の温度が50℃以上であり、かつ電析初期より電析終期の方が電析浴の温度が低い温度プロファイルを有する電析浴に浸漬された導電性基体と該電析浴中に浸漬された対向電極との間に通電することにより、酸化亜鉛膜を前記導電性基体上に形成する工程と、半導体層を形成する工程を含むことを特徴とする光起電力素子の製造方法及び電析浴に浸漬された導電性基体と該電析浴中に浸漬された対向電極との間に通電することにより、酸化亜鉛膜を前記導電性基体上に形成する工程を有する半導体素子基板の製造方法において、電析浴の温度を50℃以上とし、かつ電析初期より電析終期の方が電析浴の温度が低くなる温度プロファイルを持たせることを特徴とする半導体素子基板の製造方法である。

【0020】溶液循環系を省略した図1に示す装置を用い、以下の実験を行った。但し、溶液循環系を省略した代わりに、電析浴は、磁気攪拌子によって常時攪拌した。

【0021】導電性基体103としては、ステンレス430BAの一方の表面に200nmのアルミ層をスパッタリングで形成し、他方の表面をテープで覆ったものを用い、正側の対向電極105としては厚さ1ミリの4-Nの亜鉛(純度99.99%)を用いた。ステンレス430BAには、幅50mmで、厚さ0.12mmから0.15mmの範囲、長さは50mmから100mmの範囲のものを適宜選択し用いた。

【0022】電析浴104は硝酸亜鉛の水溶液とし、20g/lの割合でサッカロースを加え、硝酸亜鉛濃度は実験において0.1mol/lから0.0025mol/lに変化させた。電析浴104の温度はヒータ102、103によって制御し、室温から85℃まで変化させ、印加電流は0.3mA/cm²から100mA/cm²の範囲で変化させた。サッカロースには、酸化亜鉛の異常成長を抑制し、その粒径をそろえる効果がある。

【0023】作製した酸化亜鉛膜の評価に用いた測定パラメータ、信頼性試験を以下に示す。

【0024】[バーンアウト電圧] 電析浴に印加する電流密度(以下「印加電流密度」という)を徐々に上げていくと、ある電圧(バーンアウト電圧)で電流密度が急激に下がり、電析浴中で気泡の発生と電流の振動が起こるため、酸化亜鉛膜表面に異常成長が生じることがある。そこで、バーンアウト電圧をさげることにより、電流電圧の急激な振動の影響を少なくし、異常成長を制御することが必要である。なお、後述するが、電析浴の温度を上げていくにつれて、バーンアウト電圧は下がる傾向があることから、電析時の電析浴の温度を変化させることによって、バーンアウト電圧を制御することができる。

【0025】[SEM]作成された酸化亜鉛膜を評価す

る一つ的手段としてSEM観察がある。数 μm 程度の大きさの急峻な突起形状が形成された酸化亜鉛膜の表面に半導体層を形成して、図5に示すような太陽電池を作成すると、透明電極501と透明導電層511(酸化亜鉛層)の間が電氣的に短絡されてしまい、太陽電池出力が低下することがある。そこで、SEM観察を用いて異常成長の数を調べることににより電析浴の温度を制御して、バーンアウト電圧を低く抑えた場合に異常成長の数が減少する傾向があることが分かった。また、酸化亜鉛膜表面の凹凸形状を制御することによって、透明導電層表面で波長600nmから波長1000nmの光を反射させることができることから、509に示す第1のi型半導体層に有効にその光を吸収させることができる。また、酸化亜鉛の結晶粒径がそろっている方が、酸化亜鉛膜の密着性(酸化亜鉛膜と金属層の密着性をいう。ただし酸化亜鉛膜を、後述する金属層を介さずに基体上に形成した場合にあっては、該酸化亜鉛膜と該基体の密着性をいう。)が良い。

【0026】[X線回折] 酸化亜鉛膜の結晶構造は六方晶系多結晶であり、X線回折パターンから見積もった結晶粒の大きさは、光の波長程度(約 $1\mu\text{m}$ 前後)以上ある。また、c軸配向が強いほど六方片が立ち上がった状態つまり六方晶が基板に対して傾いた状態で配向する。基板の温度、電析浴の温度を調整することにより、酸化亜鉛膜表面の凹凸形状を制御することができる。X線回折パターンから、配向性のよい酸化亜鉛膜が得られれば光電変換効率の高い太陽電池を得ることができ、膜の配向性はX線回折パターンにより評価できる。

【0027】[HHRB試験] 本発明で作製した酸化亜鉛膜を用いた太陽電池の信頼性を評価するために、HHRB試験を行った。HHRB試験とは、高温、高湿、逆バイアス印加状態の環境下に太陽電池をおいたとき、使用可能な領域に太陽電池がどれほど長く留まっているかを測定する試験である。今回は、温度 85°C 、湿度85%以上の環境下で試験を行った。

【0028】[光電変換効率] 本発明で作製した酸化亜鉛膜を用いた太陽電池の光電変換効率を疑似太陽光スペクトルAM1.5、放照強度 $100\text{mW}/\text{cm}^2$ の下において測定した。

【0029】[膜はがれ試験] 本発明で作製した酸化亜鉛膜を用いた太陽電池の表面に、粘着テープを張って、次いではがした時に、酸化亜鉛膜と太陽電池半導体層のはがれ、酸化亜鉛と裏面反射層のはがれが生じるかどうかについて試験を行うことにより、太陽電池の機械的強度を評価した。もし、はがれがなく若しくは軽度であれば、太陽電池の機械的強度が、優れていると言える。

【0030】[逆バイアス試験] 本発明で作製した酸化亜鉛膜を用いた太陽電池の半導体層は、pin構成をとりp層側は正極、n層側は負極として発電を行っている。逆バイアス試験とは、太陽電池のp層側に正電圧、n層

側に負電圧を徐々に大きくしながら印加したときに、太陽電池のpin接合が壊れる電圧の大きさを調べるものである。

【0031】以上のような測定及び試験を以下の実験1から実験4で行った。

【0032】(実験1) 厚さ 0.15mm 長さ 50mm 幅 50mm の430BA基板を用いた。印加電流密度を0から、徐々に上げて、バーンアウトが起こった後電流が下がったところで印加電流密度 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ に合わせて一定とした。溶液の硝酸亜鉛濃度は $0.2\text{mol}/\text{l}$ とした。電析浴の温度は 50°C から 95°C の範囲とし、この範囲の様々な温度条件において成膜を行った。

【0033】電析浴の温度が 60°C 以上の場合において形成した膜には、X線回折スペクトルにより膜の構造の変化があることが分かった。電析浴の温度が 50°C 以下の場合において形成した膜には原子の配向性は見られないが、電析浴の温度が上がるにともないウルツァイト構造の酸化亜鉛のc軸の回折ピークが次第に強くできており、膜中の微結晶粒子がほぼ同じ配向を示すようになる。またそのX線回折スペクトルの半値幅の変化から、高温の電析浴中で膜形成を行うほど、膜中の結晶粒がより単結晶化していることが分かった。

【0034】さらに、電析浴の温度をより高くすることで、バーンアウト電圧が低くなることがわかった。バーンアウトがおこると、基板表面から火花放電が起こり、基板の電位が高いほど、その頻度は多くなり、電析時の電流がかなり振動する。電析浴の温度を変化させて種々の温度条件で成膜した酸化亜鉛膜の表面をSEM観察して比較したところ、低い温度の電析浴中で成膜した酸化亜鉛膜の表面に異常成長が見られた。原因は、はっきりとはわからないが、これは、バーンアウト時に基板表面に過電流が流れ、酸化亜鉛成長表面に $\text{Zn}(\text{OH})_2$ が結晶粒として生成したためであると考えられる。

【0035】本発明では、電析初期においては電析浴の温度を高くすることによりバーンアウト電圧をさげ、電析最後においては電析浴の温度を低くすることにより膜表面の凹凸を大きくしている。

【0036】(実験2) 厚さ 0.15mm 長さ 50mm 幅 50mm の430BA基板を用いた。印加電流密度を $20\text{mA}/\text{cm}^2$ で一定とした。溶液の硝酸亜鉛濃度を $0.2\text{mol}/\text{l}$ とし、電析浴の温度を 85°C に保った。攪拌に用いた磁気攪拌子の回転速度を 20rpm から 100rpm まで変化させ、種々の回転条件のもと成膜を行った。成膜した酸化亜鉛膜の表面のSEM観察を行った。

【0037】磁気攪拌子の回転速度が 20rpm 以上の条件で成膜した酸化亜鉛膜には膜厚ムラが見られなかった。また、磁気攪拌子の回転速度条件が 0rpm から 40rpm 近傍までは酸化亜鉛膜の表面に異常成長が結構発生し、 40rpm からは異常成長は急激に減少し、8

0rpmから90rpmでは異常成長はほとんど見られなかった。異常成長を有する酸化亜鉛膜の上に半導体層を積層した太陽電池を作成したときに、太陽電池の内部においてp層とn層がこの異常成長部分により短絡し、これが太陽電池特性を悪化させていることが分かった。

【0038】すなわち、本発明者が行った実験1、実験2により次のことが明らかとなった。電析浴の温度が高いほどバーンアウト電圧が低減されることである。さらに、電析浴の攪拌を適当に行うことにより、酸化亜鉛表面の異常成長を抑制できることである。これらの相乗効果により電析が容易かつ良好となる。

【0039】(実験3)印加電流密度を0から、徐々にあげて電析のためのバーンアウト電圧を超えて電流が下がったところで印加電流密度10mA/cm²で一定とし、溶液の硝酸亜鉛濃度を0.2mol/lとし、電析浴の温度を62℃として、430BA基板は厚さ0.12mm長さ50mm幅50mmの基板Aと厚さ0.15mm長さ100mm幅50mmの基板Bを用いて、10分間酸化亜鉛電析を行った。

【0040】成膜した酸化亜鉛膜を、SEM観察したところ、基板Aよりも基板Bに成膜した場合のほうが、発生した異常成長が深かった。これは基板Bの方が、表面積が広いことから、バーンアウト時に流れる電流が大きくなるためであると考えられる。そこで、基板Bに成膜する場合は、電析浴の温度を62℃から、70℃の範囲に高めて酸化亜鉛電析を行ったところ、結晶粒径は若干変化したものの、バーンアウト電圧は下がって異常成長の発生は大きく減少した。

【0041】それゆえ、基板のサイズが大きくなったときは、それに応じて電析浴の温度を適宜設定することにより温度を変化させバーンアウトによる異常成長の発生を抑制しなくてはならないことがわかった。

【0042】(実験4)厚さ0.15mm長さ100mm幅50mmの430BA基板を室温からある温度までブリ加熱した後、電析浴に漬けて電析を行った。以下ブリ加熱により昇温した基板の温度をブリ加熱温度という。印加電流密度を0から徐々にあげてバーンアウト電圧を超えて電流が下がったところで印加電流密度10mA/cm²で一定とした。ブリ加熱温度60℃・80℃・100℃それぞれについて電析を行った。

【0043】ブリ加熱温度が60℃のとき、バーンアウト電圧は24Vであったが、ブリ加熱温度を上げるに従ってバーンアウト電圧は低下して、ブリ加熱温度が100℃ではバーンアウト電圧は8V以下にまで低下した。さらに、様々なブリ加熱温度について成膜した酸化亜鉛膜の表面SEM観察を行った。ブリ加熱温度を上昇させるにつれ、異常成長の数は減少していることがわかった。

【0044】実験1から実験4の結果から、電析浴の温度を高くすると良好な酸化亜鉛膜が成長する傾向がある

と思われる。

【0045】X線回折の結果から、電析浴の温度の上昇に伴い、膜中の結晶に配向性がみられるようになる。酸化亜鉛膜を、RHEED (Reflection High-Energy Electron Diffraction) 観察をすると、電析浴の温度条件が20℃から80℃付近まではほぼ完全に多結晶のリングパターンが見られ、90℃以上になるとリングパターンがぼけてくることから、90℃以上では結晶の配向性が悪くなる傾向にあると思われる。

【0046】原因の詳細は不明であるが、Zn(OH)⁺の生成が適度に速いと、ZnO膜表面でのファンデルワールス力によって、ZnOが結晶成長していくと考えられる。電析浴の温度が低いほど、結晶粒径は小さくなる。電析浴の温度が高くなると、Zn(OH)⁺の生成が早まり結晶成長が促進されるとともにH⁺も生成されるため、ZnO核の回りに存在するZn(OH)⁺以外の他物質を吸着してしまう。そのため、ZnOの結晶粒が大きくなる。しかし、電析浴の温度が、90℃以上になるとZn(OH)⁺があまりに多く生成されるために、ZnO膜表面に結晶核が多数生成され、結晶方位の異なる結晶核ばかりができることから、結晶粒が小さくなると考えられる。結晶核の生成する速さと結晶の成長する速さのバランスが重要であると考えられる。

【0047】実験1から実験4の結果から、酸化亜鉛を堆積する際の基板の温度の観点から述べる。一般的には、基板温度の上昇に従い、基板表面近傍に存在するラジカル種(例えばZn(OH)⁺など)の与えられるエネルギーが大きくなり表面拡散が促進されて結晶構造上安定な位置に原子が到達しやすくなり、結晶粒径は大きくなるはずである。さらに、電析浴と基板の温度を同程度にしておけば、基板表面に気泡を生じることが少なくなることから、酸化亜鉛の結晶成長を阻害する因子も減ることが期待できる。

【0048】実験1から実験4の結果から、添加物の温度について考える。添加物は、酸化亜鉛膜の密着性を良くするために電析浴に投入されている。添加物には炭水化物を用いることにより結晶核の発生密度を高くして結晶の微細化を図った。また、酸化亜鉛膜とその下地である基板の接触面積を大きくとるために、結晶粒の大きさを揃えた。なお、電析浴に投入する際に、添加物の温度をあらかじめ高くしておくことにより、添加時の液温の急激な変化を抑えることができる。また、電析浴の温度が高いときは、添加物を溶融状態で投入した方が、電析浴内で添加物の拡散が早くおきるため、電析浴中の添加物の濃度分布の変化を小さくできる。

【0049】実験1から実験4の結果から攪拌について考える。電界電析では、電析浴の攪拌速度が速いほど、還元電位の大きい金属成分が析出しやすくなる。そのため、Zn(OH)₂粉等の異常成長を抑えるために攪拌

11

速度をあまり上げすぎると、Zn粒が析出してしまい、良好な酸化亜鉛膜ができない。たのため、攪拌は適度な速度で行うことが必要である。

【0050】

【発明の実施の形態】以下、本発明に係る実施態様例を説明する。

【0051】酸化亜鉛膜の形成方法

図1は本発明の酸化亜鉛膜の形成装置の一例を示す断面図である。106は耐腐食性を有する電析槽であり、硝酸イオンと亜鉛イオン及び炭水化物を含んでなる電析浴104が保持されている。所望の酸化亜鉛膜を得るためには、硝酸イオン、亜鉛イオンの濃度はそれぞれ0.002mol/lから2.0mol/lの範囲にあることが望ましく、より望ましくは0.005mol/lから1.0mol/lの範囲にあることが望ましく、最適には0.025mol/lから0.3mol/lの範囲にあることが望ましい。

【0052】硝酸イオン、亜鉛イオンの供給源は、特に限定されるものではなく、両方のイオンの供給源である硝酸亜鉛でもよいし、硝酸イオンの供給源である硝酸アンモニウムなどの水溶性の硝酸塩と、亜鉛イオンの供給源である硫酸亜鉛などの亜鉛塩の混合物であってもよい。

【0053】また炭水化物の種類は特に限定されるものではないが、グルコース（ブドウ糖）、フルクトース（果糖）などの単糖類、アルトース（麦芽糖）、サッカロース（ショ糖）などの二糖類、デキストリン、デンプンなどの多糖類などや、これらを混合したものを用いることができる。

【0054】異常成長のない、均一性及び密着性に優れた酸化亜鉛膜を得るためには、電析浴中の炭水化物の量は、0.001g/lから300g/lの範囲にあることが望ましく、より望ましくは0.01g/lから200g/lの範囲にあることが望ましい。

【0055】103は導電性の基体であって、陰極となる。105は対向電極であり、陽極となる。対向電極105としては電析させる酸化亜鉛の構成元素である亜鉛のほか、白金、炭素などを用いることができるが、亜鉛を用いるのが望ましい。

【0056】陰極である基体103と陽極である対向電極105は、負荷抵抗107を経て電源101に接続されており、ほぼ一定の電流が流れるようにしてある。所望の酸化亜鉛膜を得るためには、電流密度が0.1mA/cm²～100mA/cm²の範囲にあることが望ましく、より好ましくは1mA/cm²～30mA/cm²の範囲にあることが望ましく、最も好ましくは2mA/cm²～15mA/cm²の範囲にあることが望ましい。

【0057】これらの成膜条件は金属層の種類、金属層の断面形状、金属層の結晶状態によって異なるので一義的に決定することはできないが、一般的には硝酸亜鉛濃

12

度が大きいほど酸化亜鉛の結晶粒は大きく、膜の表面に凹凸ができやすい。また成膜温度が低いほど、酸化亜鉛の結晶粒は大きくなる傾向があると思われる。さらに印加電流密度が大きいほど表面の凹凸は減少する傾向があると思われる。しかし、印加電流密度と成膜速度はほぼ比例するので酸化亜鉛からなる透明導電層の成膜コストを削減するためには、印加電流密度を上げた状態で成膜することが好ましい。

【0058】また、溶液を攪拌して層形成ムラを減らすことによって、成膜速度を上げて効率化を図るために、循環ポンプ108を用いている。小規模な装置にあっては、このような循環ポンプを用いた溶液循環系の代わりに、磁気攪拌子を用いることができる。

【0059】また、温度をモニターしながらヒーター102、103と熱電対（不図示）を用いて電析浴の温度制御を行う。所望の酸化亜鉛膜を得るためには、温度の高い電析浴中において電析を行うことが望ましい。これは、電析浴の温度を高くすることによってバーンアウト電圧が低減されて、酸化亜鉛膜の表面における異常成長の発生が抑制されるためである。電析浴の温度は50℃以上であることが好ましい。特に、電析浴の温度が150℃から200℃の範囲であるとより好ましい。電析浴104に接する雰囲気圧力を大気圧より大きくすることにより、電析浴の温度を100℃以上にすることができる。

【0060】また、電析浴に電析初期より電析終期の方が電析浴の温度が低くなる温度プロファイルを持たせることにより電析前期のバーンアウト電圧を下げることで、もって、膜表面の異常突起物を減少させることができた。さらに膜表面の異常突起物の減少によって太陽電池内部での電氣的な短絡を防止できたことから、HHRB環境のもとでの逆バイアス試験結果は向上した。

【0061】連続形成装置

図3に示す装置は、可とう性（柔軟性）を有する長尺シート状の導電性基体302の表面上に酸化亜鉛層を電析浴中から連続的に形成することのできる装置である。

【0062】導電性基体302の裏面には、酸化亜鉛膜の堆積を防ぐための絶縁テープ（不図示）が貼ってある。301は導電性基体302をロール状に巻き付けた送り出しローラー、311は該導電性基体302を巻き取る巻き取りローラーで、導電性基体302は多くの搬送ロール303～310を介して巻き取りローラー311に巻き取られていく。各ロールの直径は基板の塑性変性を防止するために導電性基体302の材質に応じて決定する必要がある。

【0063】318は高温浴槽、319は低温浴槽であり、それぞれヒータ314、315により高温浴槽318の電析浴316の温度が低温浴槽319の電析浴317の温度より高くなるように一定温度に保つことにより、電析浴に電析初期より電析終期の電析浴の温度が低

くなる温度プロファイルを持たせている。

【0064】この装置によれば酸化亜鉛膜の形成を低コストに行うことができる。

【0065】図4は本発明の酸化亜鉛膜の連続形成装置の他の例を示す断面図である。この装置においては電析液を循環させ、ヒータ409で加熱した後に電析槽411内に戻すことにより、電析液に一定の水流を生じさせ、これにより電析浴410の攪拌速度を上げて、導電性基体414に電析堆積する酸化亜鉛膜の膜厚の分布を防止若しくは減らしている。さらに、導電性基体414の搬送方向に沿って電析浴410の水流を生じさせることにより、電析浴410に電析初期より電析終期の電析浴の温度が低くなる温度プロファイルを持たせている。

【0066】図6は本発明の酸化亜鉛膜の形成装置の他の例を示す断面図である。この装置は、図4に示す装置に加え、溶液濃度を監視し、随時溶液を追加するシステムを有している。溶解濃度を監視した上で加熱した硝酸亜鉛水溶液612を電析浴内に随時補充することにより、浴内のpHが一定となるようすると共に、設定した温度プロファイルへの影響を減少させている。さらに、ヒータ611により導電性基体615をブリ加熱することにより、やはり設定した温度プロファイルへの影響を減少させている。

【0067】図9は本発明の酸化亜鉛膜の形成装置の他の例を示す断面図である。図9においては、電析槽の周りにヒータ910、913を設け、ヒータ913の配置密度を電析槽の底に行くにしたがって減らすことにより、電析浴の液面から深くなるにつれて、電析浴の温度が下がるようにしている。また、ヒータ910の配置密度を導電性基体904の進行方向に沿って減らすことにより、導電性基体の進行方向に沿って電析浴の温度が下がるようにしている。さらに対向電極911、912に配置するヒータ914～916の数を導電性基体の進行方向に沿って徐々に減らし、導電性基体の進行方向に沿って、電析浴の温度を徐々に下げている。更に、ヒータ906、913により、浸漬直後に導電性基体を加熱アニールしている。

【0068】連続形成装置を用いる場合には、導電性基体の幅の微妙な変化等により電析浴の温度が設定温度からズレるのを防止するために、電析浴の温度と導電性基体の板幅・板厚情報と導電性基体の搬送速度とから電析浴の温度補正値を計算し、該温度補正値をもとに温度調整器により電析浴の温度を制御することが好ましい。また、電析浴の設定温度と電析浴の温度と導電性基体の板幅・板厚情報と導電性基体の搬送速度と設定位置情報とから電析浴の温度補正値を計算し、該温度補正値をもとに温度調整器により電析浴内の電析液の温度を制御することがより好ましい。なお、導電性基体をブリ加熱する場合にはそのブリ加熱温度と、電析浴を補充する場合には補充する電析浴の温度と、上記の電析浴の温度等の情

報とから電析浴の温度補正値を形成してもよい。図7は、電析浴の温度プロファイルを制御するためのアルゴリズムの一例を示している。ここでは、電析浴の設定温度1と電析浴の温度2と導電性基体の板幅・板厚情報3と導電性基体の搬送速度と接点位置情報4とブリ加熱温度と補充用の電析浴の温度5とから電析浴の温度補正値6を計算し、該温度補正値をもとに温度調整器7により電析浴の温度を制御している。接点位置情報とは、電析の安定化の初期を示す情報である。温度調整器は、例えばヒーター等の発熱手段やラジエータ等の放熱・冷却手段と、それらを制御するための制御手段を有している。

【0069】導電性基体

本発明で用いられる基体は、磁性あるいは非磁性の各種金属の支持体を母体としたものである。なかでもステンレススチール板、鋼板、銅板、真鍮板、アルミニウム板などは、価格が比較的安くて好適である。

【0070】これらの金属板は、一定の形状に切断しても良いし、板厚によっては長尺のシート状の形状で用いても良い。後者の場合には金属板をコイル状に巻くことができるので、連続生産に適し、保管や輸送も容易になる。また、用途によってはシリコンなどの液晶基板、ガラス、セラミックス又は樹脂などの基材に半導性薄膜（金属膜）を形成したものを導電性基体として用いることもできる。導電性基体として用いる金属板等の表面を研磨しても良いが、例えばブライトアニール処理されたステンレス板のように仕上がりの良い場合にはそのまま用いても良い。

【0071】光起電力素子への応用

本発明の方法で形成された酸化亜鉛膜を用いた光起電力素子の断面模式図を図5に示す。ただし、本発明は図5に示す構成の光起電力素子の製造に限られるものではない。

【0072】図5において、513は支持基体、512は金属層、511は透明導電層、504と507と510はn型半導体層、503と506と509はi型半導体層、502と505と508はp型半導体層、501は透明電極である。ここでは支持基体513、金属層512を合わせて導電性基体と呼んでいる。

【0073】さらに、図5の光起電力素子は透明電極501側から入射した光により発電しているが、支持基体側から入射した光により発電する光起電力素子もある。この場合には、支持基体513上に図5とは逆の順番に各層が積層されることもある。

【0074】以下、本発明の光起電力素子の各層について詳しく説明する。

【0075】（金属層512）本発明に用いられる金属層は半導体層と支持基体の間に配される電極である。

【0076】金属層の材料としては、金、銀、銅、アルミニウム、ニッケル、鉄、クロム、モリブデン、タンゲステン、チタン、コバルト、タンタル、ニオブ、ジルコ

ニウム等の金属またはステンレス等の合金が挙げられる。特にアルミニウム、銅、銀、金などの反射率の高い金属が好ましい。反射率の高い金属を用いる場合には、光反射層としての役割を兼ねさせる事ができる。つまり、半導体層514で吸収されなかった光を金属層512で反射させ、再び半導体層514に入射させることができる。

【0077】(透明導電層511)透明導電層は、主に以下のような目的で、金属層512と半導体層514の間に配置される。まず、光起電力素子の裏面での乱反射を向上させ、薄膜による多重干渉によって光を光起電力素子内に閉じ込めて、半導体層514における光の光路長を延ばし、光起電力素子の短絡電流(Jsc)を増大させることである。次に、裏面電極を兼ねる金属層512の金属の、半導体層514への拡散あるいはマイグレーションによって、光起電力素子がシャントすることを防止することである。また、透明導電層が若干の電気抵抗を有していると半導体層514のピンホール等の欠陥により発生する金属層512と透明電極501のシャントを防止することである。

【0078】透明導電層511には半導体層514が吸収可能な波長領域の光について高い透過率を有することと、適度の抵抗率が要求される。好ましくは、650nm以上の波長領域の光の透過率が80%以上であることが望ましく、より好ましくは85%以上、最も好ましくは90%以上であることが望ましい。

【0079】(半導体層514)本発明に用いられる半導体層の材料としては、Si、C、Ge等のIV族元素を用いたもの、あるいはSiGe、SiC、SiSn等のIV族合金を用いたものが用いられる。

【0080】また、以上の半導体材料の中で、本発明の光起電力素子に特に好適に用いられる半導体材料としては、a-Si:H(水素化非晶質シリコンの略記)、a-Si:F、a-Si:H:F、a-SiGe:H、a-SiGe:F、a-SiGe:H:F、a-SiC:H、a-SiC:F、a-SiC:H:F等のIV族系又はIV族合金系非単結晶半導体材料が挙げられる。

【0081】また、半導体層の価電子制御及び禁制帯幅制御を行うことができる。具体的には半導体層を形成する際に価電子制御剤又は禁制帯幅制御剤となる元素を含む原料化合物を単独で、又は前記堆積膜形成用原料ガス又は前記希釈ガスに混合して成膜空間内に導入してやれば良い。

【0082】また、半導体層は、価電子制御によって、少なくとも一組のpin接合を有する。そして、pin接合を複数積層することにより、いわゆるスタックセルの構成を有する半導体層を形成できる。

【0083】また、半導体層の形成方法としては、マイクロ波プラズマCVD法、RFプラズマCVD法、光CVD法、熱CVD法、MOCVD法等の各種CVD法あ

るいはEB蒸着、MBE、イオンプレーティング、イオンビーム法等の各種蒸着法、スパッタリング法、スプレー法、印刷法などがある。工業的には、原料ガスをプラズマで分解し、基板状に堆積させるプラズマCVD法が好んで用いられる。また、反応装置としては、バッチ式の装置や連続成膜装置などが適宜使用できる。

【0084】(透明電極501)本発明において、透明電極は透光性を有する光が入射する側の電極である。また、その膜厚を最適化する事によって反射防止膜としての役割も発揮する。透明電極は半導体層514が吸収可能な波長領域の光について高い透過率を有することと、抵抗率が低いことが要求される。好ましくは、550nm近傍の波長領域の光の透過率が80%以上であることが望ましく、より好ましくは85%以上であることが望ましい。また、好ましくは抵抗率は $5 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$ 以下であることが望ましく、より好ましくは $1 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$ 以下であることが望ましい。

【0085】透明電極の材料としては、 In_2O_3 、 SnO_2 、ITO($\text{In}_2\text{O}_3 + \text{SnO}_2$)、 ZnO 、 CdO 、 Cd_2SnO_4 、 TiO_2 、 Ta_2O_5 、 Bi_2O_3 、 MoO_3 、 Nb_2WO_6 等の導電性酸化物あるいはこれらを混合したものが好適に用いられる。なお、導電率を変化させるために元素(ドーパント)をこれらの化合物に添加しても良い。

【0086】前記導電率を変化させる元素(ドーパント)としては、例えば透明電極が ZnO の場合には、Al、In、B、Ga、Si、F等が、また In_2O_3 の場合には、Sn、F、Te、Ti、Sb、Pb等が、また SnO_2 の場合には、F、Sb、P、As、In、Tl、Te、W、Cl、Br、I等が好適に用いられる。

【0087】透明電極の形成方法としては、スプレー法、CVD法、プラズマCVD法、電析法、真空蒸着法、イオン化蒸着法、スパッタリング法、スピノン法、デップ法等が好適に用いられる。

【0088】

【実施例】(実施例1-1)図1に示す装置を用いて酸化亜鉛膜を形成した。

【0089】導電性基体103としては、約5cm角で厚さ0.12mmのステンレス430BAの一方の表面にスパッタリング法によりアルミニウムを積層させたものを用いた。また、対向電極105としては厚さ1mmの4-Nの亜鉛を用いた。導電性基体103は陰極、対向電極は陽極となる。

【0090】電析浴104は硝酸亜鉛の水溶液とし、サッカロースを20g/lの割合で加え、硝酸亜鉛濃度は0.025mol/lとした。印加電流密度は、10mA/cm²にした。

【0091】電析浴104の温度を図2(a)に示すように、時間の経過とともに90℃から80℃まで徐々に下げて電析を行った。そして、一端導電性基体103を

とりだし、温度が70℃に下がるまで待って、導電性基体103を電析浴104に漬けて再び1.5分間電析を行った。

【0092】その結果堆積した酸化亜鉛膜の膜厚は約1μmであった。その酸化亜鉛膜は、主に約0.03μmの結晶粒からなり、X線回折の測定によりc軸に配向していることが分かった。

【0093】このあと、半導体層をプラズマCVD法により、n型非晶質Siを20nm、i型非晶質Siを200nm、p型微結晶Siを14nm、この順に積層させた。さらに、酸素雰囲気中におけるスパッタリング法によりITOを65nm積層させ、反射防止効果のある透明電極を形成した。この上に、銀を材料に用いたグリッド電極を形成した。こうして作成した光起電力素子を素子E1-1と呼ぶ。

【0094】この素子E1-1の短絡電流密度Jscは疑似太陽光の下11.0mA/cm²であった。

【0095】(実施例1-2)図1に示す装置を用いて酸化亜鉛膜を形成した。

【0096】導電性基体103及び対向電極105には実施例1-1と同じものを用いた。

【0097】電析浴104は硝酸亜鉛の水溶液とし、サッカロースを40g/lの割合で加え、硝酸亜鉛濃度は0.025mol/lとした。

【0098】導電性基体103を、200℃までプリ加熱し、加熱後すぐに電析浴104に漬けて電析を行った。印加電流密度は図2(b)のように変化させた。まず、印加電流密度を0から徐々に14mA/cm²まであげた。印加電流密度が14mA/cm²に達したとき、バーンアウトが起こり、電流が振動し、その後1分ほどで、印加電流密度が10mA/cm²に落ち着いた。その後再び3.5分間電析を行い酸化亜鉛膜を積層した。電析初期の電析浴の温度は90℃、電析終了時の電析浴の温度は80℃であった。

【0099】さらに、このあと実施例1-1と同様の半導体層をプラズマCVD法により、n型非晶質Siを20nm、i型非晶質Siを200nm、p型微結晶Siを14nm、この順に積層した。さらに、酸素雰囲気中におけるスパッタリングによりITOを65nm積層させ、反射防止効果のある透明電極を形成した。この上に、銀を材料に用いたグリッド電極を形成した。こうして作成した光起電力素子を素子E1-2と呼ぶ。

【0100】この素子E1-2についてHHRB試験を行った。素子E1-2を85℃-85%RHの環境試験箱に入れ、1Vの逆バイアスをかけ、時間経過とともにモニターしたところ、20時間使用可能域で安定した。

【0101】(比較例1)導電性基体をプリ加熱をしないこと以外は実施例1-2と同様にして、光起電力素子を作成した。これを素子R1と呼ぶ。

【0102】この素子R1の短絡電流密度Jscはを疑

似太陽光の下で9.0mA/cm²であった。したがって、本発明の素子E1-1のほうが、優れた特性を有することがわかった。また、E1-2と同様の環境試験(85℃-85%RH、逆バイアス1V)を行ったところ、5時間しか使用可能域に留まらなかった。このことから、本発明の素子E1-2のほうが、優れた特性を有することがわかった。

【0103】(実施例2)図3に示す装置を用いて酸化亜鉛膜を形成した。

【0104】導電性基体302としては、ステンレス430BAの一方の表面にアルミニウムを電析法により積層させたものを用いた。導電性基体302の搬送速度は60インチ/minとした。導電性基体にかかる張力は10kgとした。張力は巻き取りローラ311に組み込まれた張力調整クラッチ(不図示)によって制御される。

【0105】導電性基体302は陰極となる。対向電極312、313としては亜鉛を用い、陽極となる。

【0106】高温浴槽318内の電析浴316は、硝酸亜鉛の水溶液とし、サッカロースを20g/lの割合で加え、硝酸亜鉛濃度は0.025mol/l、温度は85℃、印加電流密度は18mA/cm²とした。1分の反応で約1μmの酸化亜鉛膜が堆積した。

【0107】さらに、低温浴槽319内の電析浴317は、硫酸亜鉛の水溶液とし、デキストリンを10g/lの割合で加え、硫酸亜鉛濃度は0.025mol/l、温度は60℃、印加電流密度は10mA/cm²とした。低温浴槽319内で成膜した酸化亜鉛膜は、約0.02μmの結晶粒からなり、X線回折の測定によりc軸に配向していることが分かった。

【0108】さらに、このあと、半導体層をプラズマCVD法により、n型非晶質Siを20nm、i型非晶質Siを200nm、p型微結晶Siを14nm、この順に積層した。さらに、酸素雰囲気中におけるスパッタリングによりITOを65nm積層し、反射防止効果のある透明電極を形成した。この上に、銀を材料に用いたグリッド電極を形成した。こうして作成した光起電力素子を素子E2と呼ぶ。

【0109】(比較例2)酸化亜鉛をスパッタリング法により堆積した以外は、実施例2と同様にして光起電力素子を作成した。これを素子をR2と呼ぶ。

【0110】E2が、R2の1.2倍の光電変換効率を示した。

【0111】(実施例3)図4に示す装置を用いて酸化亜鉛膜を形成した。

【0112】導電性基体414としては、ステンレス430BAの一方の表面に銅をスパッタリング法により積層させたものを用いた。導電性基体414の搬送速度は30インチ/minとした。導電性基体にかかる張力は15kgとした。

【0113】導電性基体414は陰極となる。対向電極406としてはバフ研磨された亜鉛を用い、陽極となる。

【0114】電析浴410は、電析槽411の底から循環ポンプ408により吸引され、ヒータ409によって98℃にまでその温度をあげた後、電析槽411の上部へ排出される。電析槽411の上部と下部で、電析浴410に温度勾配を持たせることで、導電性基体表面に成長する酸化亜鉛(ZnO)の形状の制御を行った。電析浴410の温度は温度計412、413によってモニターされ、電析浴410の上部の温度をモニターする温度計412は98℃を示し、電析浴410の下部の温度をモニターする温度計413は85℃を示していた。なお、電析浴の上部から下部への電析液の一定の流れにより攪拌が行われている。

【0115】電析浴は、硝酸亜鉛濃度は0.025mol/lの水溶液とした。電析浴中のサッカロースの濃度は300g/lとした。印加電流密度は10mA/cm²とした。導電性基体414の搬送速度は2m/minとした。電析後、酸化亜鉛が1.4μm堆積していた。酸化亜鉛膜と金属層の界面における酸化亜鉛の結晶粒が均一となり、膜が緻密にできているため、酸化亜鉛膜の密着性が良い。

【0116】六方晶系多結晶からなる酸化亜鉛層が堆積された基体上に、トリプル構造の半導体層をロールツーロールによりプラズマCVD装置を用いて形成した。まず、シランとフォスフィンと水素の混合ガスを用い、上記基板を340℃に加熱し、400WのRFパワーを投入して、n型層を形成した。次にシランとゲルマンと水素の混合ガスを用い、基板温度を450℃としてマイクロ波パワーを投入してi型層を形成した。次に基板温度を250℃として、三フッ化ボロンとシランと水素の混合ガスを用い、からp型層を形成した。このpin層をボトムpin層という。続いてi層形成の際におけるシランとゲルマンの混合比をボトムpin層のi型層形成の際よりも増やし、すなわちシランの流量を増やした以外は、同様の手順によってミドルpin層を形成した。さらにi型層形成にシランと水素の混合ガスを用いる以外は同様の手順でトップpin層を形成した。この後、ロールツーロールによりスパッタ装置を用いてITOを透明電極層501として堆積した。しかるのち、銀ペーストで電極を形成した。こうして作成した光起電力素子を素子E3と呼ぶ。

【0117】(比較例3)酸化亜鉛膜をスパッタリング法で作成した以外は、実施例3と同様の条件で光起電力素子を作成した。これを素子R3と呼ぶ。

【0118】素子E3とR3についてHHRB試験を行った。素子E3とR3を、85℃-85%RHの環境試験箱に入れ、2V逆バイアスをかけ、時間経過による特性変化をモニターした。素子R3が20分間で使用不可

能なシャントレベルに近づき1時間で使用に耐えなくなったのに対して、素子E3は、20時間にわたって使用可能域に留まった。したがって、素子E3は、素子R3に比べて優れた特性を有することがわかった。

【0119】(実施例4-1)図6に示す装置を用いて酸化亜鉛膜を形成した。

【0120】導電性基体615としては、表面を脱脂後、ステンレス430BAの一方の表面に銀をスパッタリング法により積層したものをを用いた。導電性基体615の搬送速度は20インチ/minとした。導電性基体にかかる張力は10kgとした。

【0121】導電性基体615は陰極となる。対向電極606としてはバフ研磨された亜鉛を用い、陽極となる。ヒータ611によって導電性基体615は95℃までプリ加熱され、電析液610内に搬入される。電析前にロールを加熱しておくことで、実験4の結果のように、異常成長の減少を図っている。

【0122】電析浴610は、電析槽の底から循環ポンプ608により吸引され、ヒータ613によって95℃まで温度をあげた後、電析槽614の上部に排出される。電析槽614の上部と下部で、電析浴610に温度勾配を持たせることで、導電性基体615の表面に成長する酸化亜鉛(ZnO)の形状の制御を行った。電析浴610の温度は温度計(不図示)によってモニターされ、電析浴610の上部の温度をモニターする温度計は95℃を示し、電析浴610の下部の温度をモニターする温度計は87℃を示していた。

【0123】電析浴は、硝酸亜鉛濃度は0.025mol/lの水溶液とした。電析浴中のサッカロースの濃度は300g/lとした。また、電析浴の濃度を監視した上で、加熱した硝酸亜鉛水溶液を電析浴内に随時補充することにより、浴内のPHを一定とするとともに、設定した温度プロファイルへの影響を減少させた。印加電流密度は10mA/cm²とした。導電性基体の搬送速度は2m/minであり、電析後、酸化亜鉛膜が1.4μm堆積していた。

【0124】このようにして、六方晶系多結晶からなる酸化亜鉛層が堆積された基体上に、トリプル構造の半導体層をロールツーロールによりプラズマCVD装置を用いて形成した。まず、シランとフォスフィンと水素の混合ガスを用い、上記基板を340℃に加熱し、400WのRFパワーを投入して、n型層を形成した。次にシランとゲルマンと水素の混合ガスを用い、基板温度を450℃としてマイクロ波パワーを投入してi型層を形成した。次に基体温度を250℃として、三フッ化ボロンとシランと水素の混合ガスを用い、p型層を形成した。このpin層をボトムpin層という。続いてi層形成の際におけるシランとゲルマンの混合比をボトムpin層のi型層形成の際よりも増やし、すなわちシランの流量を増やした以外は同様の手順によってミドルpin層を

形成した。さらにi型層形成にシランと水素の混合ガスを用いる以外は同様の手順でトップpin層を形成した。その後、ロールツーロールによりスパッタ装置を用いてITOを透明電極層501として堆積した。しかるのち、銀ペーストで電極を形成した。こうして作成した光起電力素子を素子E4-1と呼ぶ。

【0125】(実施例4-2)ブリ加熱温度を100℃とし、ヒータ609で100℃に加熱した硝酸亜鉛水溶液612(0.05mol/l)を1分間に10mlずつ、電析浴610に投入した以外は実施例4-1と同様にして光起電力素子を作成した。この素子をE4-2と呼ぶ。

【0126】電析浴610上部の温度をモニターする温度計は70℃を示し、電析浴610下部の温度をモニターする温度計は60℃を示していた。

【0127】(比較例4)酸化亜鉛膜をスパッタリング法で作成した以外は、実施例4-1と実施例4-2と同じ条件で、作製した素子をR4とした。

【0128】素子E4-1、E4-2、R4についてHHRB試験を行った。素子E4-1、E4-2、R4を85℃-85%RHの環境試験箱に入れ、1.5Vの逆バイアスをかけ、時間経過とともに特性をモニターしたところ、E4-1、E4-2は素子R4よりも20時間以上長く使用可能域に留まり、すぐれた安定性をしめした。

【0129】(実施例5)実施例4-2と同様にして光起電力素子を作成した。これを素子E5と呼ぶ。ただし、図7に示されるアルゴリズムを用いて電析浴の温度プロファイルを一定に保った。すなわち、電析浴の設定温度1と電析浴の温度2と導電性基体の板幅・板厚情報3と導電性基体の搬送速度と接点位置情報4とブリ加熱温度と補充用の電析浴の温度5とから電析浴の温度補正值6を計算し、該温度補正值をもとに温度調整器7により電析浴の温度を制御した。本実施例では、温度を制御するためにヒータ609、611、613を用いている。

【0130】(比較例5)酸化亜鉛膜をスパッタリング法で作製した以外は、実施例5-1と同様の条件で、光起電力素子を作成した。これを素子R5と呼ぶ。

【0131】素子E5、R5についてHHRB試験を行った。素子E5とR5を85℃-85%RHの環境試験箱に入れ、1.5Vの逆バイアスをかけ、時間経過とともに特性をモニターしたところ、素子E5は素子R5よりも30時間以上長く使用可能域に留まり、すぐれた安定性をしめした。さらに、素子E5の方が、酸化亜鉛膜が均一についており、生産の際の良品率が向上した。

【0132】(実施例6)気圧を20MPaまで加圧できる圧力室内で、図6に示す装置を用いて酸化亜鉛膜を作成した。

【0133】圧力室内の圧力を15MPaとし、導電性

基体615のブリ加熱温度を200℃とし、ヒータ613での電析液加熱温度を230℃とし、ヒータ609での硝酸亜鉛水溶液612の加熱温度を230℃とした以外は実施例4-2と同様にして、酸化亜鉛膜を作製した。

【0134】電析浴610の温度は温度計(不図示)によってモニターされ、電析浴610の上部をモニターする温度計は200℃を示し、電析浴610の下部の温度をモニターする温度計は150℃を示していた。

【0135】本実施例では、大気圧よりも大きい圧力下において電析を行うことから、100℃以上の電析浴中で電析を行うことができる。したがって、より温度の高い電析浴中において電析を行うことができることから、バーンアウト電圧を大きく低減させることができる。このことから、大気圧下における電析よりも異常成長の少ない酸化亜鉛膜を形成することができた。この酸化亜鉛膜の上にトリプル構造のpin半導体層、透明電極層、そして銀ペーストを材料に用いた電極を形成した。

【0136】この光起電力素子をSEM観察したところ、スパッタリング法により形成した酸化亜鉛を用いた光起電力素子に比べ、異常成長の数が2分の1に減少していた。

【0137】(実施例7)図9に示す装置を用いて酸化亜鉛膜を形成した。

【0138】導電性基体904としては、実施例4-1と同様の基体を用いた。導電性基体904のプロセススピードは10インチ/minとした。導電性基体にかかる張力は10kgとした。

【0139】導電性基体904は陰極となる。対向電極911、912としては亜鉛を用い、陽極となる。導電性基体904は、電析浴内に入った直後ヒータ906、913によって97℃までブリ加熱される。

【0140】電析浴は、硝酸亜鉛濃度は0.7mol/lの水溶液とした。電析浴中のサッカロースの濃度は10g/lとした。印加電流密度は2mA/cm²とした。

【0141】電析層の周りには、ヒータ910、913が設けられ、ヒータ913の配置密度を電析槽の底に行くにしたがって小さくしている。電析槽の中での深さ方向の電析浴の温度は図8(a)のようになっている。つまり、電析浴の液面からの深さが大きくなるにつれて、温度は下がる。一方、電析電流は、図8(b)のようになっている。つまり、電析浴の液面からの深さが大きくなるにつれて、電析電流は上がっていく。また、対向電極911、912に配置するヒータ914~916の数を導電性基体904の進行方向に沿って徐々に減らし、導電性基体904の進行方向に沿って電析浴の温度を徐々に下げている。電析開始時の電析浴の温度は93℃、電析終了時の電析浴の温度は80℃であった。電析浴通過後、酸化亜鉛が1.2μm堆積していた。

【0142】このように作製した酸化亜鉛膜に対して、はがれ試験をおこなったところ、はがれが起こりにくいことから膜の信頼性が高いことがわかった。これは、本発明の酸化亜鉛膜が優れていることを示している。

【0143】

【発明の効果】請求項1、3、5及び2の製造方法はスパッタリング法に比べ、材料コスト、ランニングコストともに有利であり、かつ使用する装置も簡単である。しかも、これらの製造方法により作成した光起電力素子の短絡電流密度は大きい。

【0144】請求項4の発明によれば、それぞれの電析槽の電析浴の温度、特性を相対的に大きく変化させることが可能になることから、成膜を高速で行うことができる。また、酸化亜鉛膜の密着性が良くなる。酸化亜鉛膜表面の凹凸形状を制御できることから光閉じ込め効果の大きい酸化亜鉛膜を形成できる。この製造方法を光起電力素子に用いると、生産性が高まり、光電変換効率が高まり、信頼性が向上した。

【0145】請求項6の発明によれば、電析浴の温度に勾配を持たせるとともに、攪拌も一定方向に行うことが可能となる。これにより均一で異常成長の少ない酸化亜鉛膜を形成することが可能になり、その酸化亜鉛膜を光起電力素子に用いた場合には、光起電力素子の信頼性が向上した。

【0146】請求項7、8及び10の発明によれば、酸化亜鉛の異常成長が減少し、この酸化亜鉛膜を光起電力素子に用いた場合には、光起電力素子の信頼性が向上した。

【0147】請求項9の発明によれば、電析時のバーンアウト電圧を抑えることができることから、酸化亜鉛の異常成長の発生を大きく減らすことができ、その酸化亜鉛膜を光起電力素子に用いた場合には、光起電力素子の信頼性が向上した。

【0148】請求項11の発明によれば、酸化亜鉛膜の均一性が向上することから、この酸化亜鉛膜を光起電力素子に用いた場合には、光起電力素子の信頼性および良品率が向上した。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の酸化亜鉛膜の製造方法を実施するための装置の一例を示す断面図である。

【図2】実施例1における温度と電流の経時変化を示す図である。

【図3】本発明の酸化亜鉛膜の製造方法を実施するための連続形成装置の一例を示す断面図である。

【図4】本発明の酸化亜鉛膜の製造方法を実施するための連続形成装置の他の例を示す断面図である。

【図5】本発明の方法で形成された酸化亜鉛膜を適用した光起電力素子の断面模式図である。

【図6】本発明の酸化亜鉛膜の製造方法を実施するための連続形成装置の他の例を示す断面図である。

【図7】電析温度制御のアルゴリズムの一例を示す図である。

【図8】実施例7における温度分布、電流密度の変化を示す図である。

【図9】本発明の酸化亜鉛膜の製造方法を実施するための連続形成装置の他の例を示す断面図である。

【符号の説明】

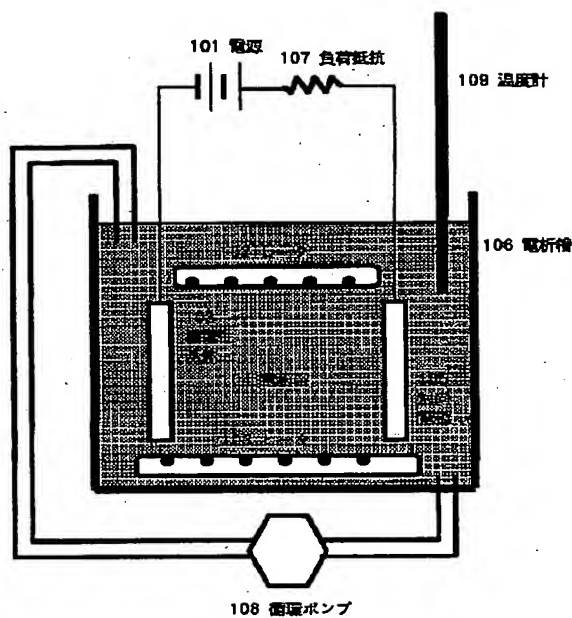
- 101 電源
- 102 ヒータ
- 103 導電性基体
- 104 電析浴
- 105 対向電極
- 106 電析槽
- 107 負荷抵抗
- 108 循環ポンプ
- 109 温度計
- 301 送りだしローラ
- 302 導電性基体
- 303、304、305、306、307、308、309、310 搬送ローラ
- 311 巻き取りローラ
- 312、313 対向電極
- 314、315 ヒータ
- 316、317 電析浴
- 318 高温浴槽
- 319 低温浴槽
- 401 送りだしローラ
- 402、403、404 搬送ローラ
- 405 巻き取りローラ
- 406 対向電極陽極
- 407 電源
- 408 循環ポンプ
- 409 ヒータ
- 410 電析浴
- 411 電析槽
- 412、413 温度計
- 414 導電性基体
- 501 透明電極
- 502 第3のp層
- 503 第3のi層
- 504 第3のn層
- 505 第2のp層
- 506 第2のi層
- 507 第2のn層
- 508 第1のp層
- 509 第1のi層
- 510 第1のn層
- 511 透明導電層
- 512 金属層
- 513 支持基体

514 半導体層
601 送りだしローラ
602、603、604 搬送ローラ
605 巻き取りローラ
606 対向電極陽極
607 電源
608 循環ポンプ
609、611、613 ヒータ
610 電析浴
612 硝酸亜鉛水溶液
614 電析槽

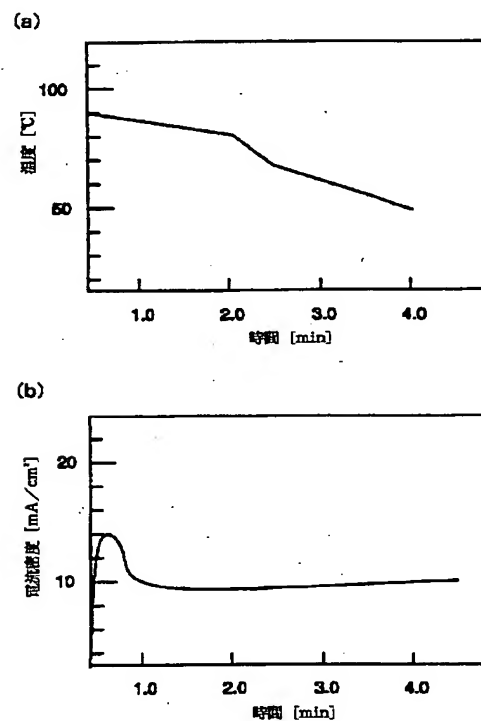
*615 導電性基体
901 送りだしローラ
902、903 ローラ
904 導電性基体
906、907、908、909、910、913、914、915、916 ヒータ
905 巻き取りローラ
911、912 対向電極
917、918、919 電源
10 920 循環ポンプ

*

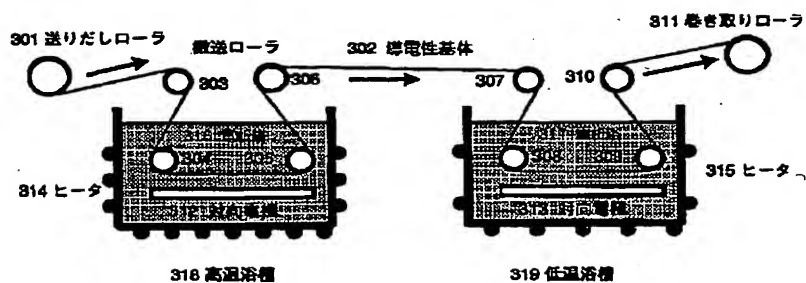
【図1】



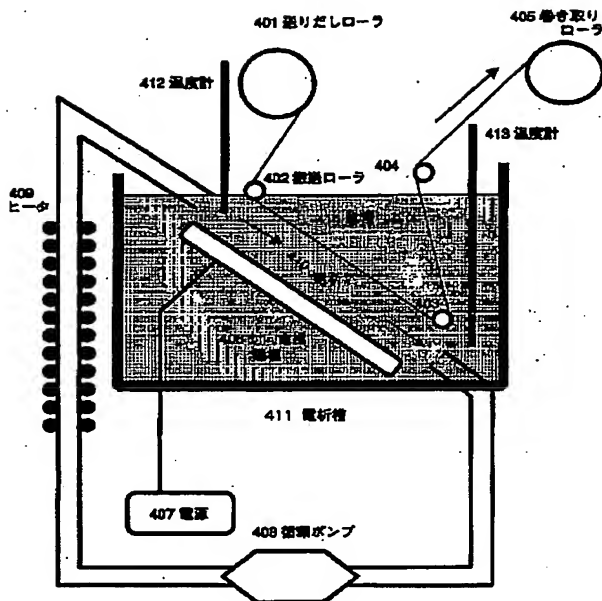
【図2】



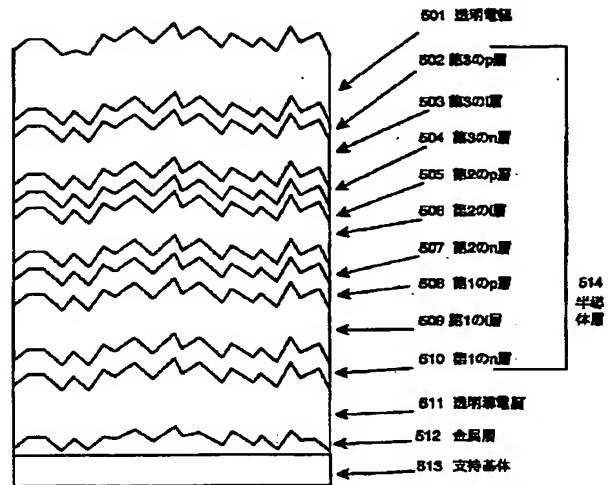
【図3】



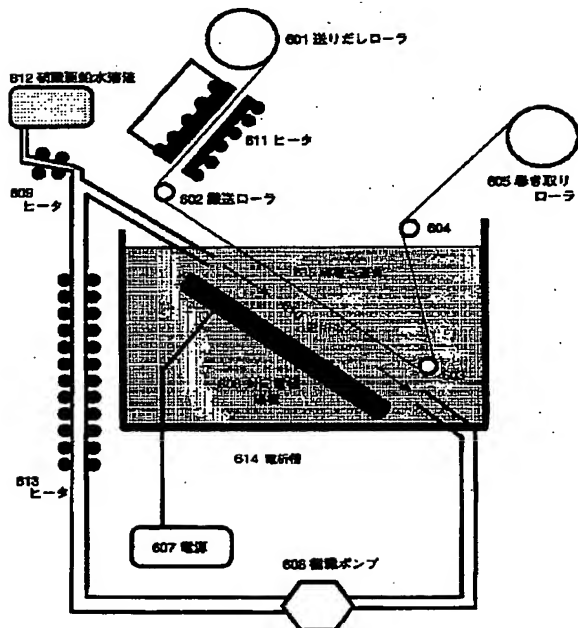
【図4】



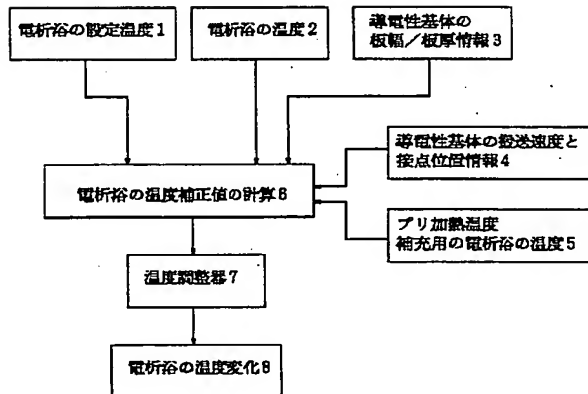
【図5】



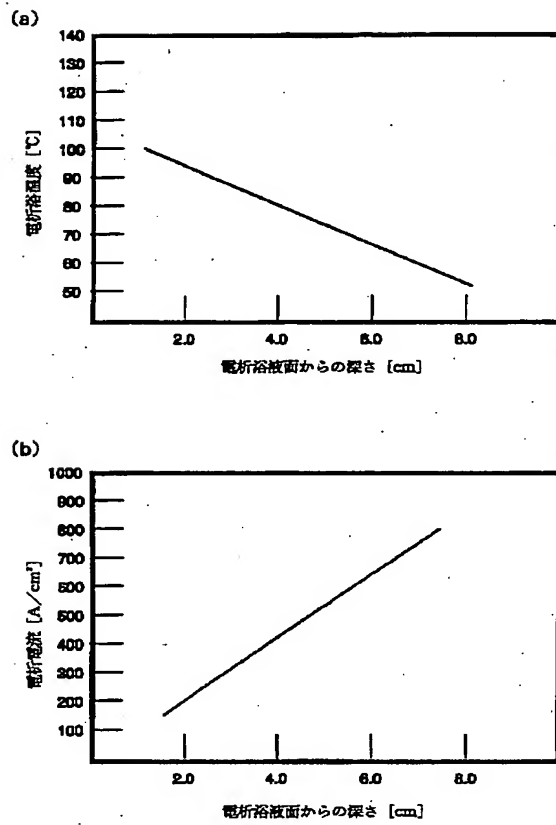
【図6】



【図7】



【図8】



【図9】

